

# 纳米钒掺杂高分子聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 作为钒电池正极材料的研究

胡铁雄<sup>1</sup>, 胡世丹<sup>2</sup>, 任永东<sup>1</sup>, 黎侠风<sup>2</sup>, 刘镇超<sup>1</sup>, 任川<sup>2</sup>, 周丽<sup>2</sup>, 倪云涛<sup>2\*</sup>

(1. 贵州乌江水电开发有限责任公司, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州志喜科技有限公司, 贵州 遵义 563100)

**摘要:** 全钒液流电池(VRFB)是一种极具前景的储能解决方案,可用于稳定与可再生能源相结合的电网。研究合成并评估一系列纳米钒掺杂高分子聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为VRFB电极材料的性能。在不同掺杂比例下制备4种复合材料,即1P、2P、3P和4P,并将其作为钒电池正极材料,分析证实活性材料的结构完整性和分布。电化学评估表明,掺杂PVP的纳米钒复合材料的电极表现出更高的能量效率。4P在测试配置中表现出最高的能量效率和放电容量,可在25次充放电循环中保持稳定的性能。纳米钒掺杂高分子PVP的复合材料凭借其卓越的电化学活性、稳定性和可扩展性,在钒电池电极中展现出巨大的应用潜力。

**关键词:** 纳米钒; 高分子聚乙烯吡咯烷酮; 钒电池; 正极材料; 电化学性能

中图分类号: TQ317; TM912

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0097-05

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.018

## Study of Nano-vanadium Doped Polymer Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) as Cathode Materials for Vanadium Batteries

HU Tiexiong<sup>1</sup>, HU Shidan<sup>2</sup>, REN Yongdong<sup>1</sup>, LI Xiaofeng<sup>2</sup>, LIU Zhenchao<sup>1</sup>, REN Chuan<sup>2</sup>, ZHOU Li<sup>2</sup>, NI Yuntao<sup>2\*</sup>

(1. Guizhou Wujiang Hydropower Development Co., Ltd., Guiyang 550002, China;

2. Guizhou Zhixi Technology Co., Ltd., Zunyi 563100, China)

**Abstract:** Vanadium redox flow batteries (VRFB) have emerged as a highly promising energy storage solution for stabilizing grids integrated with renewable energy sources. A series of vanadium-doped polymer polyvinylpyrrolidone (PVP) composites were synthesized and evaluated for their performance as VRFB electrode materials. Four composites, namely 1P, 2P, 3P, and 4P, were prepared at different doping ratios and used as the positive electrode materials for vanadium batteries. The structural integrity and distribution of the active materials were confirmed through analysis. Electrochemical evaluations revealed that electrodes made from vanadium-doped PVP composites exhibited higher energy efficiency. 4P demonstrated the highest energy efficiency and discharge capacity in the test configuration and maintained stable performance over 25 charge-discharge cycles. The vanadium-doped PVP composites, with their outstanding electrochemical activity, stability, and scalability, demonstrate great application potential in vanadium battery electrodes.

**Keywords:** Nano-vanadium; Polymer PVP; Vanadium battery; Cathode material; Electrochemical performance

化石燃料的过度开发与使用使全球能源资源日益枯竭,同时也造成了严重的环境污染问题<sup>[1-3]</sup>。为缓解这一矛盾,开发清洁、高效的新能源技术已势在必行<sup>[4-6]</sup>。尽管太阳能等可再生能源具有巨大潜力,但存在稳定性差、连续性弱等问题,难以持续稳定地满足能源需求<sup>[7-8]</sup>。因此,发

展高性能的储能技术成为解决能源转换与利用问题的关键途径。在众多储能体系中,全钒液流电池(VRFB)因其设计灵活、能量密度高、环境友好等优点,被认为是最具前景的储能技术之一<sup>[9-13]</sup>。VRFB的关键组件是电极材料,直接影响氧化还原反应的效率。目前,石墨毡(GF)和碳毡等

收稿日期 Submitted date 2025-05-12; 修回日期 Revised date 2025-06-05; 录用日期 Accepted date 2025-07-08

基金项目: 遵市科合支撑([2024]1号); 2025年贵州省科技成果转化及产业化计划项目(黔科合成果[2025]一般002号)

\*联系人, 77472864@qq.com

引用本文: 胡铁雄, 胡世丹, 任永东, 等. 纳米钒掺杂高分子聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为钒电池正极材料的研究[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 97-101.

Citation: HU T X, HU S D, REN Y D, et al. Study of nano-vanadium doped polymer polyvinyl pyrrolidone (PVP) as cathode materials for vanadium batteries[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 97-101.

碳基材料是主流电极材料,但普遍存在表面亲水性差、电化学反应活性不足等缺陷,限制了电池性能的提升。

为此,本文设计并合成一种基于纳米钒掺杂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的复合材料,作为VRFB的正极材料。相关研究表明,纳米钒掺杂PVP复合材料展现出优异的电化学性能与良好的可逆性。这一性能提升主要归因于纳米钒的引入,其提供了丰富的电催化活性位点,显著促进了氧化还原反应的进行。同时,相比传统金属氧化物材料,纳米钒掺杂PVP材料还表现出更好的倍率性能,这是由于纳米钒能够有效加快电子转移速率<sup>[14-17]</sup>。纳米钒作为正极材料时可实现更高的放电容量和循环稳定性<sup>[18-23]</sup>。然而,纳米钒自身的导电性较差,这在一定程度上限制其实际应用范围。为克服这一问题,本研究采用溶剂热法制备了纳米钒与PVP的复合材料,利用高分子PVP良好的导电性提升整体电极材料的导电性能,从而增强电极的综合电化学反应活性,为优化VRFB电极材料提供了新的设计思路和研究方向。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ),质量分数99.5%,俄罗斯Lenreactiv公司;PVP,分子量1 300 000,美国Sigma Aldrich公司;氯化胍( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ),质量分数99.9%,俄罗斯Lenreactiv公司;二甲基甲酰胺(DMF),质量分数99.99%,

俄罗斯Lenreactiv公司;聚醚胺,Jeffamine®D-230,美国Huntsman公司;环氧树脂,KUKDO YD-128,北京伊诺凯科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

X射线衍射仪(XRD),D/MAX2500PC,日本理学株式会社;透射电子显微镜(TEM),JSM-IT100,日本电子株式会社;化学测量使用电化学工作站,CHI660E,上海辰华仪器有限公司;电池测试装置,CT 2001A,武汉理工大学;分析天平,HT224RCE,日本Shinko Denshi株式会社。

### 1.3 样品制备

表1为纳米钒掺杂PVP复合材料的配方。制备含钒离子的水溶液,将1.6 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 和0.4 g PVP分别溶解于50 mL蒸馏水中,并在室温下混合。再将3.2 g  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 溶解于50 mL蒸馏水中,最后把 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ 溶液与 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 和PVP的复合溶液搅拌混合。50 °C下干燥该复合溶液,得到深绿色干燥的钒掺杂PVP复合材料。将1.0 g钒掺杂PVP复合材料溶解于5.0 g DMF中,DMF基复合材料溶液与聚醚胺和环氧树脂在剧烈搅拌下混合,制备样品1P、2P、3P、4P。将形成的均匀液体混合物倒入塑料容器中,进行聚合。环氧树脂作为主要聚合物基质,聚醚胺被用作环氧树脂的有效固化剂。使用分析天平测量混合物在聚合过程中(72 h)的质量损失,结果表明这些混合物在聚合过程中没有任何质量损失,DMF已嵌入聚合物基质中。

表1 纳米钒掺杂PVP复合材料的配方

Tab.1 Formula of nano-vanadium doped PVP composites

单位:%

| 样品 | $W_{\text{钒离子的水溶液}}$ | $W_{\text{PVP溶液}}$ | $W_{\text{DMF}}$ | $W_{\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}}$ | $W_{\text{聚醚胺}}$ | $W_{\text{环氧树脂}}$ |
|----|----------------------|--------------------|------------------|--|------------------|-------------------|
| 1P | 0.4                  | 1.6                | 10               | 0.8  | 17.4             | 69.8              |
| 2P | 0.8                  | 1.2                | 10               | 1.6  | 17.3             | 69.1              |
| 3P | 1.2                  | 0.8                | 10               | 2.4  | 17.1             | 68.5              |
| 4P | 1.6                  | 0.4                | 10               | 3.2  | 17.0             | 67.8              |

### 1.4 性能测试与表征

XRD测试:扫描范围30°~90°,扫描速度0.02 (°)/s,电压40 kV,电流强度20 A。

TEM测试:使用透射电子显微镜分析样品的形貌。

电化学测试:通过由3个电极组成的系统进行电化学测量。以玻碳电极为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。将1 mg 4P样品与9 mg 乙炔黑(AB)均匀混合,分散于DMF中,超声3 h。取20  $\mu\text{L}$ 分散液滴加到电极上,室温下干燥,在1.6 mol/L  $\text{V}^{3+}$ +3.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的负极电解液中进行基于循环伏安法(CV)的电化学测量。充放电测试电压0.7~1.8 V。电池进行3次充放电测试,以达到正负极电解液在10 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下的平衡。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性电池的表征

图1为1P、2P、3P和4P的XRD谱图。从图1可以看出,钒的特征峰位于同一位置,峰宽也比较接近。图中没

有出现杂质特征峰,表明没有通过掺杂引入新的相。

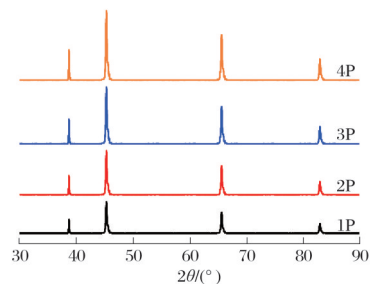


图1 1P、2P、3P和4P的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of 1P, 2P, 3P and 4P

图2为1P、2P、3P和4P的TEM照片。从图2可以看出,纳米粒子分散均匀,无明显团聚现象。纳米钒的尺寸差异不明显,粒子的直径均在200~300 nm之间。

### 2.2 改性电池的氧化还原能力分析

图3为1P、2P、3P和4P的CV曲线,扫描速度为10 mV/s。

从图3可以看出,所有电极的还原峰电流均高于氧化峰电流。这是由于电解质中 $V^{3+}$ 含量高于 $V^{2+}$ 含量。2P的峰电流(氧化:0.27 mA;还原:0.46 mA)高于1P(氧化:0.21 mA;还原:0.35 mA)。这是由于2P具有良好的催化活性,并为电极反应提供了活性位点。与2P相比,4P的峰电流更高。这表明V纳米粒子的掺杂改善了氧化还原反应中的电化学生性能。

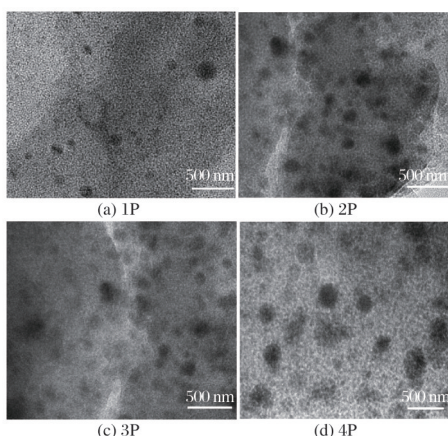


图2 1P、2P、3P和4P的TEM照片(40 000 $\times$ )  
Fig.2 TEM images of 1P, 2P, 3P and 4P (40 000 $\times$ )

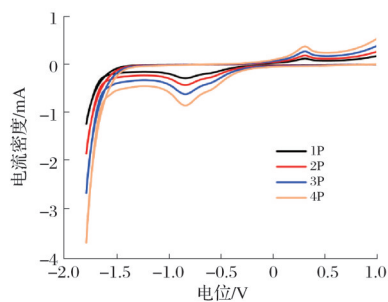
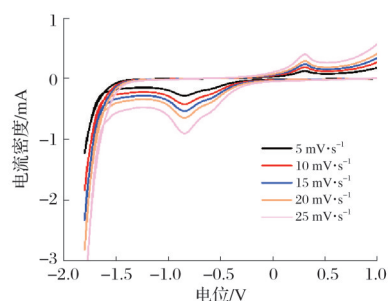


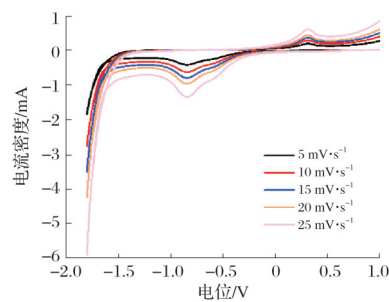
图3 1P、2P、3P和4P的CV曲线  
Fig.3 CV curves of 1P, 2P, 3P and 4P

### 2.3 改性电池的传质速率分析

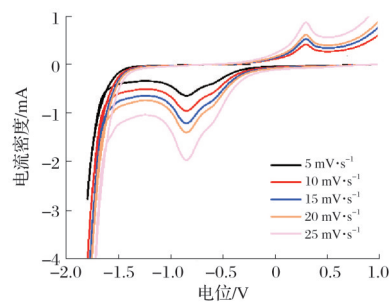
图4为不同扫描速度下1P、2P、3P和4P的CV曲线。从图4可以看出,所有CV曲线的峰形均随扫描速率的增加而保持对称,这证明其电化学稳定性良好。此外,随着扫描速率的增加,峰电流也随之增大。显然,所有样品的峰电流都与扫描速率的平方根成正比。这证明氧化还原反应受扩散过程控制。质量转移速率随着线性斜率的增加而提高。4P的斜率最大,这是因为4P掺杂了更多的V纳米粒子,可以提供更多的活性位点。纳米钒掺杂PVP复合材料电化学性能的提升还可能与PVP分子对纳米钒在电极表面分散性的改善有关。PVP的高分子链可在分子尺度上稳定纳米粒子,防止其团聚,从而增加了实际可接触的活性表面积。同时,PVP中存在的极性基团有利于电子在界面上的转移,这进一步促进了氧化还原反应的进行。与其他掺杂体系相比,4P样品表现出更高的氧化还原峰电流和更小的峰间电位差,表明其具有更好的反应动力学。



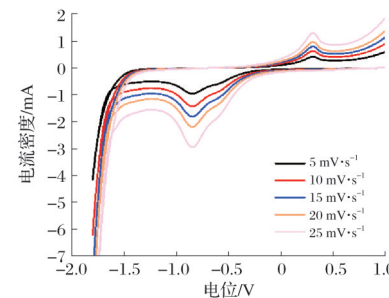
(a) 1P



(b) 2P



(c) 3P



(d) 4P

图4 不同扫描速度下1P、2P、3P和4P的CV曲线

Fig.4 CV curves of 1P, 2P, 3P and 4P at different scanning rate

### 2.4 改性电池的电池性能分析

图5为原始电池和4P改性电池的电池性能。从图5a可以看出,两种电池的放电容量随着电流密度的增加而降低,这是因为高电流密度会产生电化学极化。在150 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下,4P改性电池的放电容量从原始电池的79 mAh增加至121 mAh。这表明4P改性电池可以显著提高电池的放电容量。从图5b可以看出,4P改性电池在整个循环过程中始终保持较高且较稳定的库伦效率。在低循环阶段,4P改性电池的库伦效率由93%逐步提升至94%~95%,表现出一定的活化趋势;随着循环推进,库伦效率整体进一步上升并在中后期维持在95%~97%的较

高区间。需要注意的是,图5a的放电容量呈现典型的阶梯式变化,说明测试过程中电流密度是分阶段逐步提高的,因此在各阶段切换附近,图5b中4P改性电池的库伦效率会出现小幅波动或短暂回落,但在随后的1~2个循环内即可恢复到原有水平,表明其电化学反应可逆性与运行稳定性较好。相比之下,原始电池的库伦效率虽然在部分循环点可达到更高数值,但其波动幅度更大,且在阶段切换时更容易出现明显下探,反映出其副反应扰动更显著,循环一致性较弱。总体而言,4P改性后库伦效率的高位稳定性更好。一方面,纳米钒-PVP复合改性可促进正极氧化还原动力学,降低极化,从而减少因高电位停留导致的寄生反应;另一方面,由于4P改性电池具有更高的放电容量,在某些阶段其充放电时间相对更长,钒离子交叉扩散与自放电的时间窗口也可能增大,这也是库伦效率在个别阶段略有回落但仍可快速回稳的原因之一。从图5c可以看出,4P改性电池的电压效率较原始电池有所提高。在 $150\text{ mA/cm}^2$ 电流密度下,4P改性电池的电压效率(85.9%)较原始电池(79.3%)高6.6%,表明4P改性电池有效降低了电池的电化学反应极化。从图5d可以看出,能量效率由电压效率和库伦效率共同决定,两种电池的能量效率均随电流密度的增加而降低。

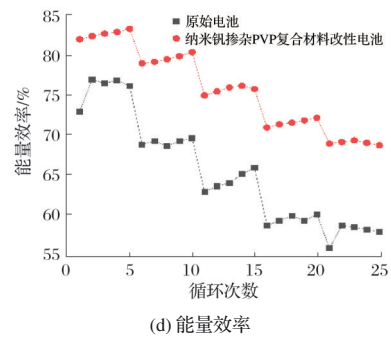
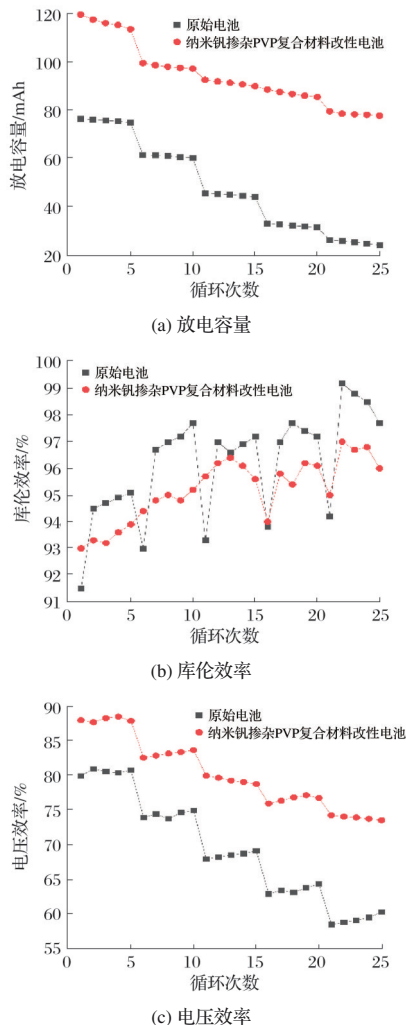


图5 原始电池和4P改性电池的电池性能

Fig.5 Battery performance of original and 4P modified batteries

## 2.5 改性电池的充放电性能分析

在整个充放电过程中,4P改性电池表现出比原始电池更高的能量效率。在 $150\text{ mA/cm}^2$ 的电流密度下,4P改性电池和原始电池的能量效率分别为82.3%和72.2%。这表明改性电池具有优异的储能能力。4P改性电池具有良好的稳定性和较高的储能能力,可以降低电化学反应极化。图6为原始电池和4P改性电池的充放电曲线。

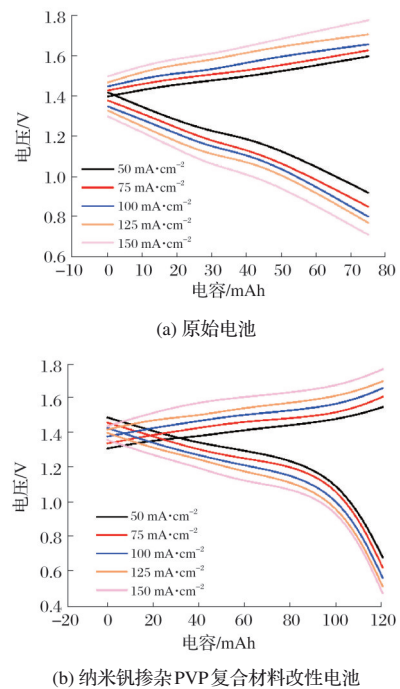


图6 原始电池和4P改性电池的充放电曲线

Fig.6 Charge and discharge curves of original and 4P modified batteries

从图6可以看出,在相同的控制电压下,随着电流密度的增加,放电容量逐渐降低。与原始电池相比,在相同的电流密度下,4P改性电池具有较低的充电电压平台和较高的放电电压平台,这意味着4P改性电池的充放电电压差较小。这是因为纳米钒可以降低电池的电化学反应极化。纳米钒掺杂提高了电池的平均放电电压,这意味着电池的能量密度也得到了提高。进一步分析表明,4P改性电池在高电流密度下仍保持较小的电压极化,说明该复合材料能够有效缓解界面反应受限问题,尤其适用于高功率密度储

能场景<sup>[24-27]</sup>。这种优势可能来自纳米钒在PVP网络中形成的三维导电路径,使离子传输和电子迁移更加协同。此外,钒元素在XPS分析中主要以+4和+5价存在,显示其具有良好的可逆氧化还原反应能力,也为循环稳定性提供保障。

### 3 结论

纳米钒掺杂PVP复合材料作为钒电池正极材料是一种新型电极材料。纳米钒具有更好的电催化活性和动力学可逆性。PVP的掺杂改变了原有的结构,使其具有更高的电导率,从而提高了氧化还原反应的电子转移速率。50~150 mA/cm<sup>2</sup>充放电倍率性能测试表明,采用纳米钒掺杂PVP作为钒电池正极材料的电池比原始电池具有更大的放电容量,这表明其具有更高的电解质利用率和更好的电化学稳定性。电池的电压效率和能量效率也得到了显著提高,表明纳米钒掺杂PVP可以降低电化学极化,从而提高电池的能量密度。总之,纳米钒掺杂PVP复合材料作为钒电池正极材料是一种具有良好潜力的新型电极材料。

### 参考文献

- [1] AHMED B, ANJUM D H, GOGOTSI Y, et al. Atomic layer deposition of SnO<sub>2</sub> on MXene for Li-ion battery anodes[J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 249-256.
- [2] AZIZ M A, HOSSAIN S I, SHANMUGAM S. Hierarchical oxygen rich-carbon nanorods: Efficient and durable electrode for all-vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 445: 227329.
- [3] 吕玉林, 陈田田, 郝家耀, 等. 煤和生物质化学链共气化特性研究[J]. *节能*, 2024, 43(6): 87-90.
- [4] DI BLASI A, BUSACCA C, DI BLASIA O, et al. Synthesis of flexible electrodes based on electrospun carbon nanofibers with Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for vanadium redox flow battery application[J]. *Applied Energy*, 2017, 190: 165-171.
- [5] TANG F, GAO J Y, RUAN Q Y, et al. Graphene-wrapped MnO/C composites by MOFs-derived as cathode material for aqueous zinc ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 353: 136570.
- [6] GONZÁLEZ Z, SÁNCHEZ A, BLANCO C, et al. Enhanced performance of a bi-modified graphite felt as the positive electrode of a vanadium redox flow battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(12): 1379-1382.
- [7] JIANG Y Q, DU M C, CHENG G, et al. Nanostructured N-doped carbon materials derived from expandable biomass with superior electrocatalytic performance towards V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> redox reaction for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 706-714.
- [8] 张研研, 刘彤, 赵诚磊, 等. n型MoS<sub>2</sub>/p型c-Si太阳能电池前后接触势垒的模拟优化[J]. *沈阳师范大学学报(自然科学版)*, 2024, 42(4): 295-299.
- [9] SKYLLAS-KAZACOS M, RYCHCIK M, ROBINS R G, et al. New all-vanadium redox flow cell[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1986, DOI: 10.1149/1.2108706.
- [10] LIU J, YUAN L X, YUAN K, et al. SnO<sub>2</sub> as a high efficiency polysulfide trap in lithium-sulfur batteries[J]. *Nanoscale*, 2016(8): 13638-13645.
- [11] 赵宏扬. 基于流量的全钒液流电池建模及性能优化方法[D]. 长春: 吉林大学, 2025.
- [12] LIANG F G, ZHENG R, ZOU Z G, et al. Vanadium oxide-based battery materials[J]. *Ionics*, 2024, 30(11): 6729-6755.
- [13] LV Y R, HAN C, ZHU Y, et al. Recent advances in metals and metal oxides as catalysts for vanadium redox flow battery: Properties, structures, and perspectives[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 75: 96-109.
- [14] 马恩辉, 刘旭坡, 申涛, 等. 醇盐自模板法构筑碳封装NiFeV基电催化剂用于析氧反应[J]. *电化学(中英文)*, 2023, 29(11): 10-18.
- [15] 司惠楠, 苏如峰, 陈煜. 柔性锌离子电池在可穿戴传感器中的应用研究进展[J]. *材料工程*, 2024, 52(8): 29-41.
- [16] ASHOK A, KUMAR A. A comprehensive review of metal-based redox flow batteries: Progress and perspectives[J]. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2024, 17(1): 2302834.
- [17] WANG T, LI C, XIE X, et al. Anode materials for aqueous zinc ion batteries: Mechanisms, properties, and perspectives[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(12): 16321-16347.
- [18] MEHBOOB S, ALI G, SHIN H J, et al. Enhancing the performance of all-vanadium redox flow batteries by decorating carbon felt electrodes with SnO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Applied Energy*, 2018, 229: 910-921.
- [19] INIGO A M, PUNNAKKAL N, VYSHNAV V M, et al. MnO<sub>2</sub> nanowires modified reduced graphene oxide thick film cathode for aqueous zinc-ion prismatic battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 103: 114283.
- [20] 李国倩, 邱诗波, 杜桂涛, 等. 低价态钒氧化物锂离子电池正极材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(10): 145-148.
- [21] 曹嘉欣, 陈进, 邵水源. 静电纺丝法制备石墨烯/聚乙烯吡咯烷酮复合纤维及其导电性能研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(6): 171-174.
- [22] 王佳佳, 喻兰兰, 胡霞, 等. 二维纳米材料MXenes及其复合物在电催化领域中的应用研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(1): 43-55.
- [23] 罗永春, 张铁军, 王锋, 等. 球磨改性对(Ti Cr)<sub>0.497</sub>V<sub>0.42</sub>Fe<sub>0.083</sub>/30% (w)(LaRMg)(NiCoAl)<sub>3.5</sub>合金复合电极材料储氢和电化学性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(9): 2397-2404.
- [24] 葛伟. 钒离子改性MXene的制备及其在锂硫电池中的应用研究[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2024, 37(2): 147-153.
- [25] 秦豆豆, 丁俊阳, 梁初, 等. 锰基正极材料在水系锌离子电池中的挑战及性能提升策略[J]. *物理化学学报*, 2024, 40(10): 20-28.
- [26] SCHARF S, NOTZ S, LANG H. Twin polymerization: A unique strategy towards versatile functional materials[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, 27: e202300406.
- [27] 麦立强, 陈丹丹, 赵康宁, 等. 纳米线电化学储能材料与器件[J]. *科学通报*, 2013, 58(32): 3312-3327.